

Grado en Ciencias del Mar
Departamento de Química-Física
Trabajo de Fin de Grado



**Dinámica del carbono inorgánico y grado de saturación del CaCO_3 en
el estuario del río Guadalete.**

Irene Pérez Guevara

Septiembre, 2017

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, quiero dar las gracias a mis tutoras Teodora Ortega y Rocío Ponce por su paciencia, tiempo y ayuda durante la realización de este trabajo, pero sobre todo por el cariño, cercanía y dedicación.

Agradecer también la inmensa ayuda de Lola, por resolver mis dudas con una sonrisa en la cara y por estar conmigo hasta las tantas en el laboratorio midiendo calcio.

Gracias Papá y Mamá por estar siempre ahí, por apoyarme y ayudarme tanto durante estos cuatro años. Gracias por creer siempre en mí y por disfrutar de mis logros como si fuesen vuestros. Gracias a vosotros soy quién soy.

Gracias a mi hermana por ser mi mejor amiga, mi apoyo incondicional y mi pilar en los momentos de debilidad, no sé qué haría sin ti. Gracias también a mi cuñi, por convertirte en un hermano para mí a lo largo de tantos años.

Gracias a Sete y Horus, por ese amor sin límites de cuatro patas.

Gracias a mis compañeras de piso durante estos cuatro años Laura, Angi y Nora, por las cenas, las películas, las risas y los viajes.

Gracias a mis amigos de la carrera, los 4 fantásticos, Emilio, Eva, Torcu y Andrea, por los buenos momentos, por las cervecitas en la Caleta, por las noches de punta, pero también por hacer más amenas las de aulario y por conseguir que vaya a clase con una sonrisa. También agradecer a María y Silvia porque, aunque no estuvieron desde el principio, sí que lo estuvieron hasta el final, muchas gracias por los buenos momentos.

Muchas gracias a Juan Antonio, mi amigo, mi cómplice, mi todo. Gracias por cogerme de la mano cuando más lo necesito, por los buenos momentos y por los malos también. Por hacerme sentir cerca a pesar de la distancia, por ser mi roble, mi refugio, mi mayor apoyo. Porque siempre estás en los momentos más importantes de mi vida y porque haces increíbles los más cotidianos, simplemente, gracias por ser tú.

Muchas gracias a Cádiz, la ciudad que me robó el corazón.

ÍNDICE

Resumen	1
Abstract	2
1. INTRODUCCIÓN	3
El ciclo del carbono en el océano	3
El carbonato cálcico (CaCO_3) en el agua de mar	7
Efecto de la disminución del pH en el ciclo del carbono y su importancia en comunidades acuáticas	9
Importancia del ciclo del carbono y del CaCO_3 en las zonas costeras	10
El estuario del río Guadalete	11
2. MATERIAL Y MÉTODOS	12
Zona de estudio	12
Estrategia de muestreo	13
Métodos analíticos	14
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	17
Errores cometidos en la estimación de la concentración de Ca^{2+}	23
4. CONCLUSIONES	26
5. BIBLIOGRAFÍA	27

Dinámica del carbono inorgánico y grado de saturación del CaCO_3 en el estuario del río Guadalete.

Resumen

En este trabajo se aborda la caracterización de la distribución y comportamiento de diferentes especies asociadas al ciclo del carbono inorgánico en una situación de primavera en el sistema estuárico del río Guadalete. A partir del pH y la alcalinidad total (A_T) se han establecido las variaciones de las diferentes especies del equilibrio del carbónico en el estuario. Además, se ha determinado la concentración de calcio (Ca^{2+}) y el oxígeno disuelto (OD) mediante valoraciones potenciométricas y se ha calculado el grado de saturación de la calcita y el aragonito (Ω_{Ca} y Ω_{Ar}).

Se han obtenido valores de entre 147,55 y 252,13 $\mu\text{mol/kg}$ para el OD, la utilización aparente de oxígeno (AOU) varía entre -49,40 y 132,10 $\mu\text{mol/kg}$, siendo positiva en la mayoría de las estaciones, lo que indica un predominio de procesos de consumo de oxígeno a lo largo del estuario asociados a procesos de degradación de la materia orgánica. Las concentraciones de la A_T y el carbono inorgánico disuelto aumentan hacia el interior del estuario, llegando a alcanzar valores de 4158,3 y 4248,6 $\mu\text{mol/kg}$ respectivamente. La contribución de las bases orgánicas a la A_T varía entre un 5,3 y 9,6%, debido a las grandes cantidades de materia orgánica disuelta antropogénica recibidas por dicho sistema. El Ω del CaCO_3 fue mayor a la unidad en todas las estaciones, con intervalos de variación de 2,03-10,70 y 3,18-18,14 para el aragonito y la calcita respectivamente, lo que indica aguas sobresaturadas de CaCO_3 en todo el estuario. En general, las distribuciones de las diferentes variables observadas se encuentran principalmente condicionadas por los aportes de materia orgánica y nutrientes, y su variación con el gradiente de salinidad.

Inorganic carbon dynamics and degree of saturation of CaCO_3 in the Guadalete river estuary.

Abstract

The subject matter of this study is the characterisation of the distribution and behaviour of different species associated with the inorganic carbon cycle in the estuary system of Guadalete River during spring. From the pH and total alkalinity (A_T) the variations in the different species of the carbonic equilibrium in the estuary have been established. Moreover, the concentration of Calcium (Ca^{2+}) and dissolved oxygen (OD) have been determined by potentiometric titration and the degree of saturation of Calcite and Aragonite (Ω_{Ca} y Ω_{Ar}) calculated.

Values of 147,55 and 252,13 $\mu\text{mol/kg}$ have been obtained for OD. The apparent use of oxygen (AOU) varies between 49,40 and 132,10 $\mu\text{mol/kg}$, and is positive in most of the stations, which indicates a predominance of processes that consume oxygen along the estuary associated with organic material degradation processes. The A_T concentrations and dissolved inorganic carbon increase towards the centre of the estuary, reaching values of 4158,3 and 4248,6 $\mu\text{mol/kg}$ respectively. The contribution from organic bases to the A_T varies between 5,3 and 9,6%, due to the large amount of dissolved anthropogenic organic material received by the system. The Ω of the CaCO_3 was greater than the unit in all stations, with ranges from 2,03 to 10,70 and 3,18 to 18,14 for Aragonite and calcite respectively, showing all the water from the estuary is supersaturated with CaCO_3 . In general, the distributions of the different variables observed are mainly conditioned by the contribution of organic material and nutrients and the variation of the salinity gradient.

Palabras clave: carbonato cálcico (CaCO_3), grado de saturación (Ω), estuario, ciclo del carbono, alcalinidad, pH.

1. INTRODUCCIÓN

En el océano se producen una gran variedad de reacciones y transformaciones de las múltiples especies de cada elemento partícipe en los diferentes ciclos biogeoquímicos, lo que le confiere una especial dificultad de estudio. Esto es debido a que se trata de una disolución de electrolitos muy compleja y concentrada, en la que una pequeña variación en los parámetros fisicoquímicos afecta a todos los procesos del medio. Además del elevado número de interacciones que pueden variar los diferentes equilibrios, hay que tener en cuenta cambios en las entradas y salidas de materia y energía en el sistema.

- **El ciclo del carbono en el océano**

Los océanos, en general, actúan como sumideros de dióxido de carbono (CO_2) atmosférico (Montalvo *et al.*, 2006; Ingrosso *et al.*, 2016), de ahí, su gran importancia como amortiguadores de las emisiones naturales y antropogénicas de dicho gas en la atmósfera. Cabe hacer especial hincapié en su alto poder regulador de la temperatura y el clima (Sabine *et al.*, 2004; Raven *et al.*, 2005).

De forma global, la función de sumidero de CO_2 del océano se debe al intercambio producido de este gas en la interfase agua-atmósfera, regido por la diferencia de concentraciones existente entre ambos compartimentos. Diversos procesos como la fotosíntesis, los afloramientos o la respiración, influyen dicho intercambio (Ingrosso *et al.*, 2016). Este intercambio gaseoso, es posible gracias a la existencia de dos procesos que actúan de forma conjunta a diferente escala de tiempo, la “bomba biológica” y la “bomba física o de solubilidad” (Falkowski y Scholes, 2000).

La bomba biológica del carbono (figura 1) consiste en la fijación del CO_2 disuelto en el agua de mar por parte del fitoplancton, produciendo una retirada del CO_2 superficial debido a la fotosíntesis. Así, el fitoplancton transforma el carbono inorgánico disuelto (CID) superficial en carbono orgánico particulado (COP), del cual alrededor de un 25% sedimentará a lo largo de la columna de agua (Bishop, 1989; Azam, 1998). De esta forma, las aguas profundas quedan sobresaturadas de CO_2 (sobre un 30% aproximadamente) debido a la respiración. A lo largo de la columna de agua, se presenta la “bomba del carbonato”, que da lugar a la formación de carbonato cálcico biogénico en aguas superficiales y a su disolución en aguas profundas. En último lugar, los procesos de oxidación y disolución producidos en las capas superficiales del sedimento, desencadenarán la descomposición del material particulado y, por consiguiente, la

liberación del CID al sedimento, y de éste al agua sobrenadante (Azam *et al.*, 1983), preservándose únicamente sobre un 10% del carbono en los sedimentos y cerrando de esta forma el ciclo (Berger *et al.*, 1989; Azam, 1998; Falkowski *et al.*, 1998).

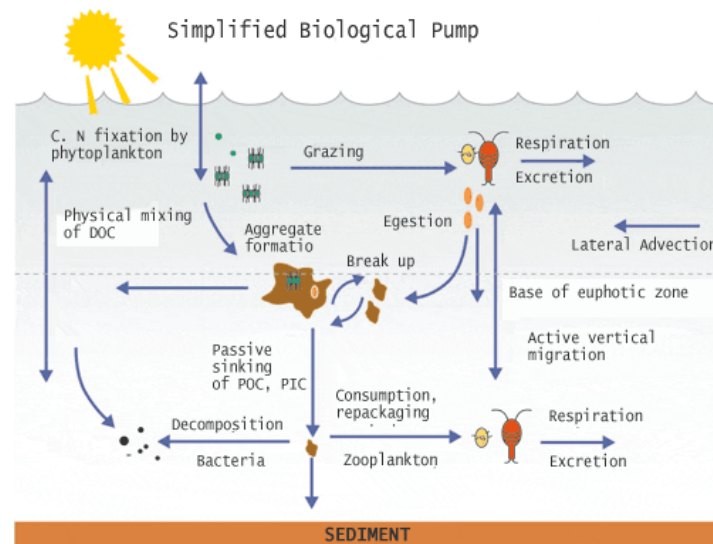


Figura 1: Bomba biológica del carbono. Fuente: Herndl, G. J. y Reinthaler, T., 2013. Microbial control of the dark end of the biological pump. *Nature Geoscience*, 6: 718-724.

En el caso de la bomba física (figura 2), se produce por un acoplamiento de la solubilidad del CO₂ en agua de mar y la circulación termohalina (Sarmiento y Gruber, 2002). La solubilidad determinará la cantidad de CO₂ intercambiado a lo largo de la interfase océano-atmósfera, debido a su relación inversa con la salinidad y la temperatura. Es importante tener en cuenta la mayor solubilidad del CO₂ en el agua de mar con respecto a otros gases debido a la polaridad de dicha molécula. Una vez el CO₂ ha penetrado en océano, entra en juego la circulación termohalina, gobernada por la diferencia de densidad de las masas de agua. Debido a la alta solubilidad en aguas superficiales frías, la concentración del CO₂ es mayor en altas latitudes, punto de partida de la formación de las aguas profundas. El transporte y hundimiento de las masas de agua ricas en CID a zonas profundas (Gattuso y Hansson, 2011), permite que dichas masas vayan enriqueciéndose a su paso debido a los aportes superficiales y a procesos de descomposición de la materia orgánica en profundidad. Una vez llegados a las zonas ecuatoriales, el transporte de Ekman, produce el afloramiento de las aguas profundas (Ekman, 1905) frías y ricas en CO₂. El aumento de la temperatura del agua produce en estas zonas una disminución de la solubilidad de dicho gas, y por tanto una emisión de CO₂ a la atmósfera. Dicha masa de agua, volverá a su punto de partida cerrando de esta

forma un ciclo completo que tiene una duración aproximada de unos 1000 años (Wanninkhof, 1992).

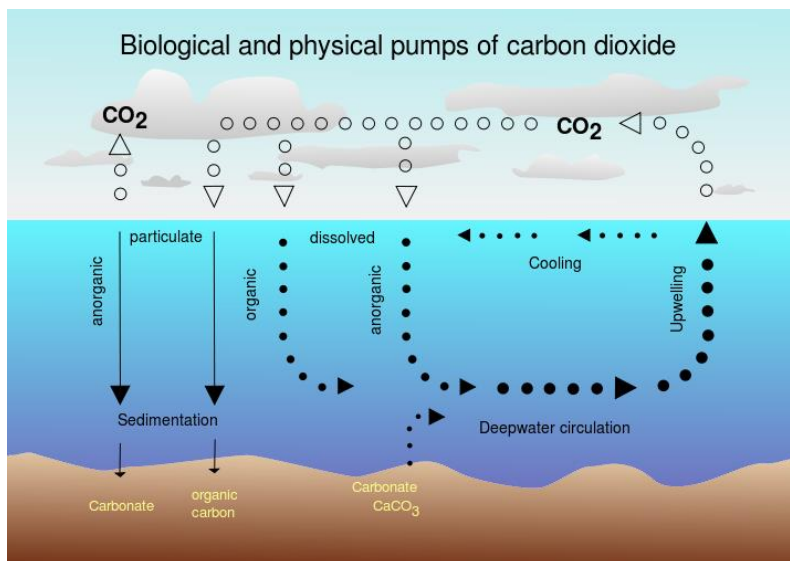
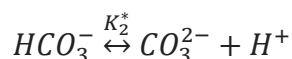
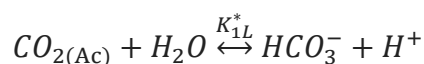


Figura 2: Bomba física del carbono. Fuente: Grobe, H., 2006. Air-sea exchange of carbón dioxide. Alfred Wegener Institute.

Una vez que el CO₂ ha penetrado en la columna de agua, se desencadenan una serie de reacciones químicas, físicas y biológicas, algunas altamente complejas (Raven *et al.*, 2005); resalta la importancia de la formación de carbonato (CO₃²⁻) y bicarbonato (HCO₃⁻), componentes principales del carbono inorgánico oceánico total, constituyendo el 99% del CID (Wanninkhof y Feely, 1998).

Las reacciones de equilibrio ácido-base que rigen el ciclo del carbónico en las aguas oceánicas se pueden representar por las siguientes ecuaciones:



Siendo K_{1L}^{*} y K_{2L}^{*} la primera y segunda constante de disociación del carbónico respectivamente.

Dado que las diferentes especies que componen el CID no pueden ser medidas directamente, es necesario realizar la especiación del carbónico para conocer su concentración. Esta se puede realizar a partir de dos de los siguientes parámetros: pH, alcalinidad total (A_T), presión parcial del CO₂ (Pco₂) y/o carbono inorgánico disuelto (CID), definido por la siguiente expresión:

$$CID = [CO_2^*]_{Ac} + [HCO_3^-]_T + [CO_3^{2-}]_T$$

Siendo la $[CO_2^*]_{Ac}$, la concentración de todas las especies del CO_2 en disolución acuosa y el ácido carbónico (H_2CO_3) (Patsavas *et al.*, 2015). El subíndice T hace referencia a todas las especies del bicarbonato y carbonato.

La A_T , queda definida como “el número de moles de ion hidrógeno equivalentes al exceso de aceptores de protones (bases formadas a partir de ácidos débiles con una constante de disociación $K < 10^{-4.5}$) en un kilogramo de agua de mar” (Dickson, 1981). En la valoración ácida del agua de mar, participan todos los equilibrios ácido-base presentes en el agua de mar de la siguiente forma:

$$A_T = [Bases débiles] - [Ácidos débiles protonados] + [OH^-] - [H^+]$$

De esta forma, a lo largo de diversos estudios del agua de mar, se ha comprobado que es necesario un modelo químico preciso que incorpore todos los componentes inorgánicos que contribuyan en la A_T para su cálculo, obteniendo la siguiente expresión (Millero *et al.*, 1993):

$$\begin{aligned} A_T = & [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + [B(OH)_4^-] + [HPO_4^{2-}] + 2[PO_4^{3-}] + [SiO(OH)_3^-] + [NH_3] \\ & + [HS^-] + 2[S^{2-}] + [OH^-] - [HSO_4^-] - [HF] - [H_3PO_4] - [H^+] \\ & + [bases minoritarias] - [ácidos minoritarios] \end{aligned}$$

Teniendo en cuenta que en sistemas óxicos las concentraciones analíticas de fosfato, silicato y amonio, al igual que del resto de especies minoritarias presentes son despreciables con respecto a las diferentes especies del carbónico, además de la sensibilidad del método analítico (0,1%), se obtiene la siguiente expresión simplificada para aguas oceánicas:

$$A_T = [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + [B(OH)_4^-]$$

Correspondiendo la alcalinidad del carbonato (A_C) a la concentración de bicarbonato y carbonato conjuntamente.

Cabe destacar, que las bases y ácidos minoritarios incluidos en la definición exacta, no están definidos (Kim y Lee, 2009). La simplificación de A_T omitiendo la concentración de nutrientes y sulfuros, sin tener en cuenta la materia orgánica disuelta (MOD) no presenta problemas significativos en océano abierto, pero en sistemas costeros puede conducir a errores considerables debido a que el propio sistema aporta sustancias

orgánicas de forma natural, además de posibles aportes antrópicos por parte de piscifactorías, ganaderías, campos de cultivo y depuradoras principalmente (Valiente, 2012).

La contribución a la A_T por parte de las bases orgánicas se denomina alcalinidad orgánica (A_{Org}) y se determina por la siguiente expresión:

$$A_{Org} = A_T - A_{TC}$$

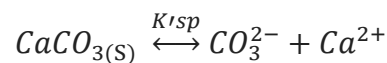
Donde A_T es la alcalinidad total y A_{TC} es la alcalinidad total corregida obtenida una vez rectificada la contribución de los compuestos orgánicos.

- **El carbonato cálcico ($CaCO_3$) en el agua de mar**

El $CaCO_3$ es una pieza fundamental del ciclo del carbono en aguas oceánicas, principalmente debido a su papel en la formación de las estructuras duras de diversos organismos que habitan en el océano, y, por ende, a los procesos de disolución y precipitación que se derivan de él (Reimer y Rodriguez, 2014).

En el agua de mar, el $CaCO_3$ cristaliza principalmente de dos formas minerales, la calcita y el aragonito, siendo la primera termodinámicamente estable y menos soluble, además de verse más afectada con la presión debido a su estructura química; sin embargo, el aragonito se trata de una forma metaestable (Chierici y Fransson, 2009).

Dichos procesos de disolución-precipitación quedan resumidos mediante el siguiente equilibrio:



Que se rigen por la siguiente constante aparente o producto de solubilidad, donde el subíndice T hace referencia a todas las especies de dicho compuesto presentes:

$$K'_{sp} = [CO_3^{2-}]_T * [Ca^{2+}]_T$$

La dependencia con la salinidad y la temperatura de esta constante aparente, tiene diferentes valores en función de si se encuentra como calcita o como aragonito (Mucci, 1983):

$$\log K_c^* = \log K_c^0 + \left(-0.77712 + 2.8426 \cdot 10^{-3} \cdot T + \frac{178.34}{T} \right) S^{0.5} - 0.07711 \cdot S + 4.1249 \cdot 10^{-3} \cdot S^{1.5}$$

$$\log K_A^* = \log K_A^0 + \left(-0.068393 + 1.7276 \cdot 10^{-3} \cdot T + \frac{88.135}{T} \right) S^{0.5} - 0.10018 \cdot S + 5.9415 \cdot 10^{-3} \cdot S^{1.5}$$

Siendo S salinidad, T temperatura absoluta y $\log K^0$ la dependencia del producto de solubilidad de la calcita y aragonito con la temperatura (Plummer y Busenberg, 1982) regido por la siguientes expresiones:

$$\log K_c^0 = -171.9065 - 0.077993T + \frac{2839.319}{T} + 71.595 \cdot \log T$$

$$\log K_A^0 = -171.945 - 0.077993T + \frac{2903.293}{T} + 71.595 \cdot \log T$$

La variación de K^*_{sp} con la temperatura, la salinidad y la presión se observa en la figura 3; de esta forma, K^*_{sp} disminuye con la temperatura y aumenta con la salinidad, debido al aumento de sales disueltas que facilitan la formación de pares iónicos.

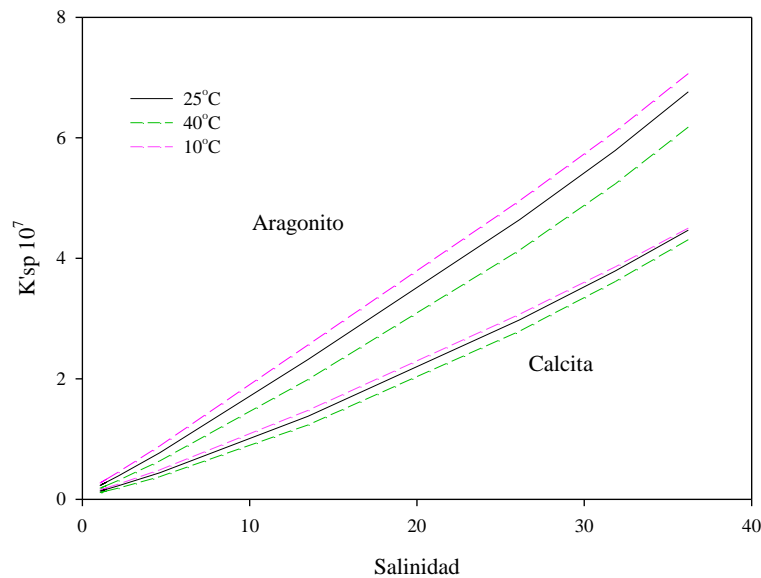


Figura 3: Variación del producto aparente de la calcita y el aragonito frente a la temperatura y salinidad, suponiendo $P=1\text{atm.}$ (Mucci, 1983).

A pesar de que la precipitación del CaCO_3 es un proceso termodinámicamente favorecido, está regido por una cinética muy lenta que dará lugar a una baja velocidad de nucleación de la calcita y el aragonito (Wenzhöfer, *et al.*, 2001). La posible inserción de otros compuestos orgánicos o átomos de Mg^{2+} en los espacios de crecimiento de dichos cristales, pueden ralentizar aún más dicho proceso (Wenzhöfer, *et al.*, 2001). Es por ésto

que, por lo general, las concentraciones in situ de Ca^{2+} y CO_3^{2-} no se rigen por la K'_{sp} , y es necesario utilizar el concepto grado de saturación (Ω) cuando se estudian los procesos de precipitación-disolución del CaCO_3 , que queda determinado por la siguiente expresión:

$$\Omega = \frac{[\text{CO}_3^{2-}]_T [\text{Ca}^{2+}]_T}{K'_{sp}}$$

Haciendo referencia a las concentraciones totales del carbonato y el calcio respectivamente. El grado de saturación indica el comportamiento del CaCO_3 en el agua de mar. Cuando $\Omega > 1$ las aguas se encuentran sobresaturadas de carbonato cálcico y por tanto éste tiende a precipitar; por el contrario, cuando $\Omega < 1$ las aguas están subsaturadas, y éste tiende a disolverse. Por último, cuando el grado de saturación es igual a la unidad el sistema se encuentra en equilibrio.

- **Efecto de la disminución del pH en el ciclo del carbono y su importancia en comunidades acuáticas**

El carbono utilizado durante la formación de CaCO_3 proviene del bicarbonato (HCO_3^-) en disolución, especie mayoritaria del equilibrio del carbónico, y conduce a una posterior liberación de CO_2 a la atmósfera (Buddemeier *et al.*, 2005) mediante la siguiente reacción:



De forma natural, en agua dulce por cada mol de CaCO_3 precipitado se libera un mol de CO_2 a la atmósfera. En aguas oceánicas, debido a su alta capacidad amortiguadora, parte del CO_2 y H_2O producidos darán lugar a bicarbonato (HCO_3^-) y H^+ , por lo que sólo 0,6 moles de CO_2 escapan a la atmósfera por cada mol de CaCO_3 precipitado (Buddemeier *et al.*, 2005). Dicho proceso, unido a la absorción oceánica de CO_2 a través de la interfase agua-atmósfera, producirá un aumento de la concentración de CO_2 en las aguas, disminuyendo así su pH (Cai *et al.*, 2011). Además, cabe considerar que el océano actúa como sumidero de alrededor de un 25% de las emisiones de CO_2 de origen antropogénico, estimadas en 7 pG/año (Takahashi *et al.*, 2009).

La disminución del pH produce un desequilibrio en las reacciones de disociación del bicarbonato (figura 4), desplazando su equilibrio hacia la izquierda, lo que produce una disminución de la concentración del CO_3^{2-} y de la precipitación de CaCO_3 (Buddemeier

et al., 2005). Esta disminución del Ω del CaCO_3 , dificulta la formación de las partes duras de diversos organismos calcáreos (Yamamoto-Kawai *et al.*, 2015).

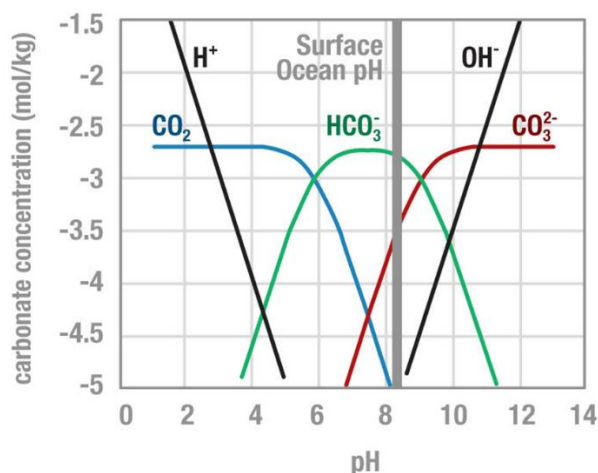


Figura 4: Variación de la concentración de las diferentes especies del carbónico con el pH. Fuente: Zeebe y Wolf-Gladrow, 2011. *CO2 in Seawater: Equilibrium, Kinetics, Isotopes*. Gulf Professional Publishing.

El desequilibrio en los procesos de precipitación-disociación del CaCO_3 , da lugar a la muerte de organismos planctónicos, entre ellos larvas de diferentes especies, disminuyendo así su abundancia en estadios adultos (Anthony *et al.*, 2008). Las comunidades coralinas presentan una disminución de la tasa de crecimiento individual y un efecto de blanqueamiento de sus estructuras, de igual forma, la reducción de su extensión, afectará a comunidades vinculadas a los arrecifes de coral de forma directa o indirecta (Barry *et al.*, 2005). Además de los efectos bióticos, cabe destacar la alteración de múltiples procesos abióticos, como la formación de fluorapatita carbonatada en los sedimentos marinos (Ruttenberg, 2003).

- **Importancia del ciclo del carbono y del CaCO_3 en las zonas costeras**

Las áreas costeras concentran en torno al 80% de la población mundial (Reimer y Rodriguez, 2014), debido principalmente a actividades como la pesca o la acuicultura, a su atractivo turístico y las posibles actividades recreativas que pueden desempeñarse en ellas. Dichas actividades provocan un aporte de nutrientes y materia orgánica que, unidos a la cantidad aportada por la lluvia o los ríos de forma natural, (Wollast, 1998) pueden provocar la eutrofización zonas costeras (Nixon, 1995).

Las zonas costeras son responsables del 20% de la producción primaria global (Wollast, 1998) y se caracterizan por el dinamismo de sus ciclos biogeoquímicos (Gattuso *et al.*, 1998; Ingrosso *et al.*, 2016). A pesar de suponer únicamente el 7% de la superficie del

planeta, en ellas se producen continuos intercambios de CO_2 a través de la interfase agua-sedimento (Cai y Wang, 1998; Ingrosso *et al.*, 2016). Además, por lo general, a diferencia de las aguas oceánicas actúan como fuente de CO_2 a la atmósfera (Pomeroy *et al.*, 1993; Ingrosso *et al.*, 2016).

Los ciclos de nutrientes en zonas costeras son más dinámicos que en zonas oceánicas (Reimer y Rodriguez, 2014). La capacidad de utilizar, liberar, diluir o exportar los nutrientes es diferente y variable en cada estuario, dependiendo principalmente de sus características físico-químicas (Jickells, 1998).

Los estuarios, son zonas costeras caracterizadas por su especial dinamismo, influenciados por la marea y con un gradiente de salinidad variable a lo largo de toda su extensión, debido a la diferente proporción en la mezcla de agua dulce y salada (Rodriguez, 2016). Dicho gradiente, es el responsable de la diferencia en las propiedades fisicoquímicas del estuario. Además, debido a la alta conexión tierra-océano presente en áreas estuáricas, de forma global se estima que 0,34 Gt de CID son exportadas anualmente al océano a través de los ríos (Xue *et al.*, 2014).

Mientras que la A_T es considerada una variable conservativa en aguas oceánicas (Dickson y Millero, 1987), en los estuarios, dependiendo de la cantidad de materia orgánica y nutrientes que sean aportados por los ríos, se encuentra que la distribución de A_T y CID puede ser conservativa o no (Cai *et al.*, 2011). Cabe destacar la importancia de factores como la fotosíntesis, respiración y disolución/precipitación del CaCO_3 , que afectarán a la proporción ácidos/bases, afectando por tanto a la A_T (Sierra, 2013). Por último, la oxidación del amonio, la desnitrificación y el intercambio de CO_2 a través de la interfase agua-atmósfera también contribuirán al comportamiento no conservativo del CID en estuarios (Xue *et al.*, 2014).

En cuanto a los efectos de la acidificación, las zonas costeras tienen un pH menor que las zonas oceánicas (Reimer y Rodriguez, 2014), debido en parte, a los altos aportes terrestres que reciben. Es por esto, que los efectos sobre el desequilibrio de la precipitación/disolución del CaCO_3 citados anteriormente pueden ser más notorios en dichas zonas.

- **El estuario del río Guadalete**

La zona estuárica del río Guadalete, en la que se centra el siguiente estudio, se encuentra fuertemente influenciada por las actividades humanas que se llevan a cabo en la zona

(Ministerio de Medio Ambiente, 1994). La emisión de aguas de regadío con alto contenido de nitritos, los vertidos orgánicos de las plantas depuradoras, así como los núcleos urbanos comprendidos entre Arcos y Jerez de la Frontera, son las principales causas de la tendencia a la contaminación existente en el río Guadalete (Burgos *et al.*, 2015).

Existe un escaso conocimiento sobre el ciclo del carbono en sistemas costeros debido a la gran heterogeneidad de éstos, no obstante, existen algunos estudios realizados con anterioridad en diferentes zonas costeras de la bahía de Cádiz. Concretamente en el sistema estuárico del río Guadalete, en primavera del 2013, Sierra obtuvo valores de pH de $7,74 \pm 0,12$ y de $3849 \mu\text{M}$ para la A_T . Posteriormente, Natalia Rodríguez en primavera de 2016, obtuvo valores de entre 7,57 a 8,50 para el pH y de 2414,68 a 5188,09 μM para la A_T ; además de un $\Omega > 1$, es decir, sus aguas se encontraban sobresaturadas de CaCO_3 con un Ω medio de $5,66 \pm 2,60$ y $3,40 \pm 1,38$ para la calcita y aragonito respectivamente.

Como objetivo principal del trabajo se establece estudiar el ciclo del carbono inorgánico en el sistema estuárico del Río Guadalete. Para dicho fin, se establecen una serie de objetivos específicos encaminados al estudio de las características físico-químicas del sistema:

- Estudiar la variación respecto al gradiente de salinidad de diferentes parámetros, como el pH, A_T , Ca^{2+} , nutrientes y oxígeno disuelto (OD), al igual que las diferentes especies el carbónico en dichas aguas.
- Conocer el grado de saturación del aragonito y la calcita en el estuario del Guadalete, una vez conocidas las concentraciones de Ca^{2+} y CO_3^{2-} para cada estación. A su vez, establecer el grado de sub o sobresaturación de sus aguas.

2. MATERIAL Y MÉTODOS

• Zona de estudio

El estudio se ha realizado en el sistema estuárico del río Guadalete, perteneciente al Parque Natural de la Bahía de Cádiz.

El río Guadalete nace en la zona norte de la Sierra de Grazalema y desemboca en El Puerto de Santa María; tiene una longitud de 166 km y su cuenca mide unos 3677 km², además, a lo largo de su recorrido cuenta con la presencia de dos afluentes principales, el Majaceite y el Guadalporcún, y diferentes embalses a lo largo de su recorrido.

Dicho estuario se encuentra caracterizado por ciclos de marea semidiurnos, con un intervalo de marea que varía entre 0,98 y 3,20 metros. La columna de agua se encuentra bien mezclada, sin importantes cambios de salinidad hasta unos 5 metros de profundidad en caso de las estaciones más marinas, para las estaciones más internas del estuario, la homogeneidad de sus aguas se debe a la escasa profundidad de estas, además de un alto control hidrodinámico por parte de la marea (Burgos *et al.*, 2015).

Se trata de un sistema que recibe importantes aportes antropogénicos debido, entre otros motivos, al uso de los márgenes del cauce para la agricultura y ganadería, los vertidos debido a la creciente urbanización de la zona y la implantación de piscifactorías en la sierra de Grazalema, además de la depuradora de Jerez de la Frontera (Rodríguez, 2016).

- **Estrategia de muestreo**

La toma de muestras a lo largo del estuario del Guadalete se realizó el 30 de mayo de 2017, en situación de bajamar y con un coeficiente de marea de 0,6. Las muestras se tomaron sólo de forma superficial, debido a la homogeneidad vertical de las aguas del río Guadalete. Se consideraron 9 estaciones de muestreo (figura 5) cuya posición exacta se detalla en la tabla 1.



Figura 5: Localización de las estaciones de muestreo en el río Guadalete. Fuente: Google Earth Pro.

Tabla 1: Coordenadas de las estaciones de muestreo consideradas a lo largo del río Guadalete.

ESTACIÓN	LATITUD	LONGITUD
G9	36°37'43.33"N	6° 8'13.72"O
G8	36°37'22.20"N	6° 8'3.36"O
G7	36°36'48.06"N	6° 8'1.50"O
G6	36°36'21.31"N	6° 8'30.00"O
G5	36°36'5.22"N	6° 9'34.20"O
G4	36°35'52.92"N	6°11'5.28"O
G3	36°36'1.15"N	6°13'10.25"O
G2	36°35'20.22"N	6°13'48.48"O
G1	36°33'50.79"N	6°14'28.04"O

La toma de muestras se realizó desde una embarcación neumática perteneciente al Servicio de Embarcaciones de la UCA. Para la medida de la A_T , pH, nutrientes, Ca^{2+} y OD se utilizaron frascos tipo Winkler de 250 mL. La recogida de muestras para la determinación de la salinidad se realizó en frascos de polietileno de 500 mL. Los frascos de polietileno y los Winkler fueron previamente limpiados con HCl al 10% de pureza y agua destilada.

Para la medida del OD, las muestras fueron fijadas inmediatamente después de su toma, a fin de evitar la difusión de gases que pudiese interferir en los resultados.

- **Métodos analíticos**

La temperatura del agua se midió in situ con un termómetro de Hg desde la propia embarcación. ($\pm 0,1^\circ\text{C}$).

La salinidad se determinó por duplicado, utilizando un salinómetro de inducción (Rosemount RS-10), previamente calibrado con una solución estándar de KCl (32,4356 g/kg) y realizando lavados con la propia muestra a fin de reducir el error de medida, obteniendo así una precisión de $\pm 0,0001$.

Las muestras para la medida de la A_T y pH se filtraron con ayuda de una bomba de succión y un filtro de fibra de vidrio (Whatman GF-F 0,7 μm). El análisis se realizó por duplicado en aproximadamente 100 g de muestra filtrada por medio de una valoración potenciométrica con un valorador automático (Metrohm 905) provisto de un electrodo combinado de vidrio, calibrado en la escala total. Como solución valorante se utilizó HCl 0,1 M preparada en NaCl 0,7 M y factorizada con agua de mar estándar facilitada por A. Dickson (Scripps Institution of Oceanography, University of California, San Diego,

EEUU, Batch #153). La valoración fue monotónica, con adiciones de 25 μL , a fin de obtener un considerable número de puntos en la curva de valoración (figura 6a) para aplicar técnicas diferenciales para la cuantificación de los puntos de equivalencia (figura 6b). La precisión del método es de $\pm 3 \mu\text{mol/kg}$.

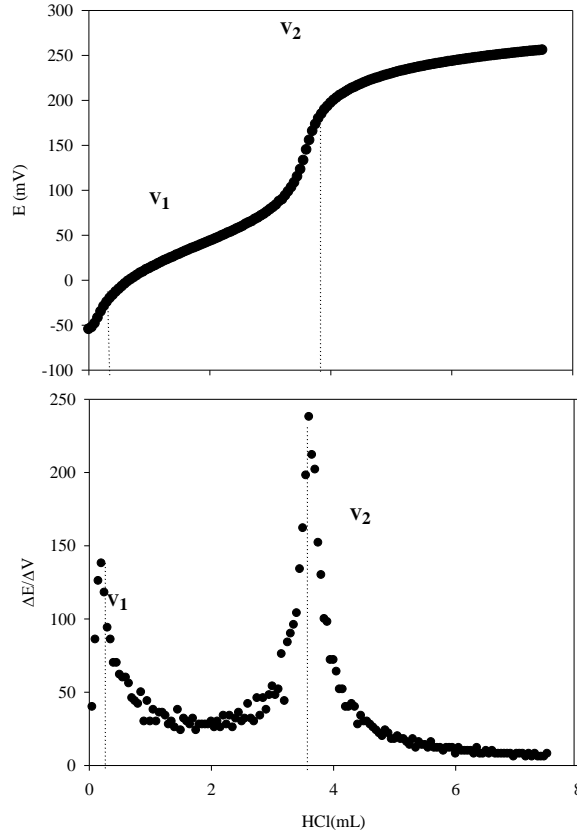


Figura 6: a) Curva de valoración de una muestra de agua de mar valorada con HCl 0,1 M. b) Obtención de los volúmenes de equivalencia (v_1 y v_2) a partir del método diferencial. Se han marcado la posición de los dos puntos de equivalencia del sistema del carbono inorgánico.

Con el segundo punto de equivalencia (V_2), se calculó la A_T ($\mu\text{mol/kg}$):

$$A_T = \frac{V_2 * C_A}{V_0}$$

Siendo V_0 la cantidad de muestra utilizada en la valoración y C_A la concentración del ácido utilizado para la valoración.

A partir del pH y la A_T , se obtuvieron las diferentes especies del carbónico, utilizando el programa CO2SYS (Pierrot *et al.*, 2006). Se utilizaron las constantes de disociación del carbónico propuestas por Lueker *et al.*, (2000) para la escala total, la del HSO_4^{2-} por Dickson (1990) y la del borato propuesta por Lee *et al.*, (2010).

Se ha determinado la contribución de las bases orgánicas a la alcalinidad total. Para ello en primer lugar, se calculó la concentración del CID, a partir de los dos puntos de equivalencia del sistema del carbono inorgánico. El valor del CID obtenido de este modo no se ve afectado por la contribución de las bases orgánicas presentes en el agua de mar (Hernández-Ayón et al., 2007). En este caso, V_1 es el primer punto de equivalencia correspondiente a la formación de HCO_3^- a partir de CO_3^{2-} y se ha obtenido aplicando un método diferencial a la curva de valoración potenciométrica (figura 6). La expresión utilizada fue la siguiente:

$$CID = \frac{(V_2 - V_1)C_A}{V_o}$$

Siendo V_1 y V_2 el primer y segundo volumen de equivalencia respectivamente, V_o el volumen de muestra y C_A la concentración del ácido utilizado en la valoración. A partir del CID y el pH se obtuvo la A_{TC} y por último la A_{Org} a partir de la siguiente expresión:

$$A_{Org} = A_T - A_{TC}$$

Donde A_T es la alcalinidad total, A_{TC} la alcalinidad total corregida y A_{Org} la alcalinidad orgánica o contribución de las bases orgánicas a la alcalinidad total.

Las muestras fijadas para la cuantificación de OD se guardaron en oscuridad hasta su posterior medida, que se realizó mediante una adaptación de Stricklan y Parsons (1972) del método iodométrico clásico de Winkler. Dicho método, se basa en la oxidación cuantitativa del hidróxido de manganeso ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) formado con el ion ioduro (I^-), y en la valoración del yodo (I_2) liberado. Esta valoración, se realizó mediante un valorador automático (Metrohm 702 titroprocesor) provisto de un electrodo de potencial redox (Metrohm, ref. .0431.100). Como solución valorante se utilizó tiosulfato 0,01M que fue previamente factorizada. La precisión del método es de $\pm 0,03 \mu\text{mol/kg}$, permitiendo llegar a obtener concentraciones de hasta $0,05 \mu\text{mol/kg}$.

Las muestras para la cuantificación del Ca^{2+} , se filtraron con filtros de fibra de vidrio (Whatman GF-F 0,7 μm) y se almacenaron en botes de polietileno de 25 mL en oscuridad a 4°C hasta su posterior análisis. La determinación se realizó mediante una valoración potenciométrica y siguiendo una adaptación del método de Lebel y Poisson (1976). Para ello, se utilizó un valorador automático (Metrohm 905) provisto de un electrodo selectivo de Ca^{2+} (Metrohm, ref. 6.0510.1000) y como valorante se utilizó ácido etilenglicol-bis-(2-aminoetileter)-N,N,N',N'tetracético (EGTA) con una concentración de 0,01M, a fin

de reducir la interferencia de otros iones alcalinotérreos en la medida. A cada una de las alícuotas de 5 mL de las diferentes muestras se le añadieron 10 mL de Borax 0,1M como tamponador. Las muestras se midieron por triplicado, con una precisión de medida de $\pm 0,01 \mu\text{mol/kg}$.

En la figura 7, se muestra a modo de ejemplo una de las curvas de valoración potenciométrica obtenidas mediante la valoración del Ca^{2+} , así como el punto de equivalencia obtenido por el método de las paralelas.

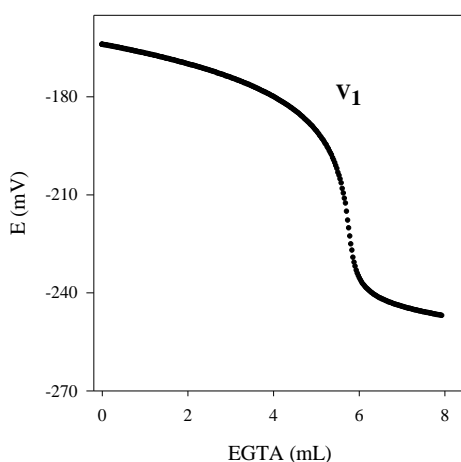


Figura 7: Curva de valoración de una muestra de agua de mar valorada con EGTA 0,01 M.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En el muestreo realizado en el río Guadalete la temperatura varió entre 23,1 y 24,9 y presentó un incremento de 1,8 °C desde la desembocadura hacia la estación más interna. En la figura 8a se observa como la temperatura tiende a aumentar hacia el interior del estuario, debido al menor volumen y renovación de aguas en el río.

En cuanto a la salinidad, disminuye a medida que se avanza en el estuario (figura 8b), con un intervalo comprendido entre 36,22 en la estación más marina y 1,05 en el río. Dicha tendencia se debe a la mezcla de aguas gradual, característica de sistemas estuáricos (Elliott y McLusky 2002).

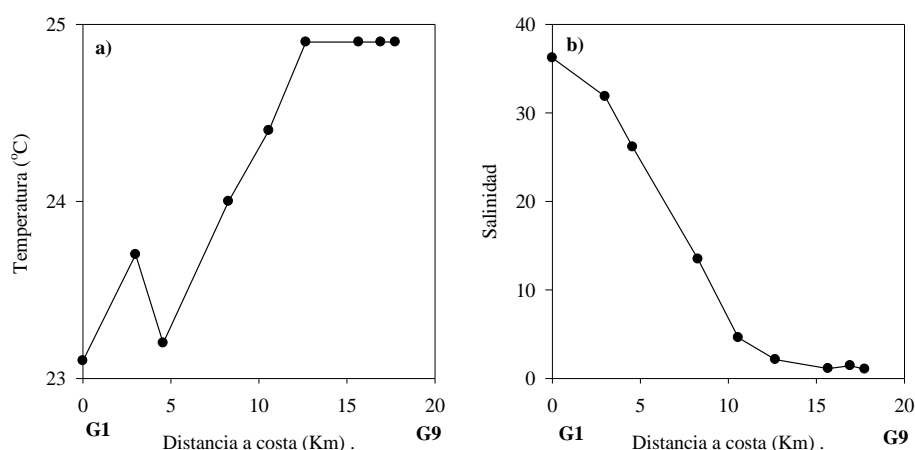


Figura 8: Variación de a) la temperatura y b) la salinidad con la distancia a la costa en el río Guadalete.

En cuanto a la concentración de OD, en la figura 9 se observa una concentración mínima de 147,55 $\mu\text{mol/kg}$ en la estación 7, que aumenta progresivamente hasta alcanzar un máximo de 252,13 $\mu\text{mol/kg}$ en la zona más marina, debido a la mayor ventilación y renovación de aguas cargadas de oxígeno.

La utilización aparente de oxígeno (AOU) se define como la diferencia de concentración del oxígeno disuelto medido y el oxígeno disuelto en equilibrio con la atmósfera estimado mediante la ecuación propuesta por Weiss (1974) (Kelly *et al.*, 2010). Los valores positivos, corresponden a procesos de consumo de oxígeno como la respiración, por el contrario, procesos de producción de oxígeno, como la fotosíntesis, corresponden a valores de AOU negativos. Los resultados de AOU obtenidos varían desde 85,56 $\mu\text{mol/kg}$ en la estación más interna del río, hasta -49,40 $\mu\text{mol/kg}$ en la estación más marina, existiendo un máximo de 132,10 $\mu\text{mol/kg}$ en la estación 9.

Como puede observarse en la figura 9, en el sistema estuárico estudiado, predominan los procesos de consumo de oxígeno, pudiendo deberse a un posible episodio de eutrofización de las aguas en la zona del río. La AOU presenta una clara tendencia a la disminución a medida que aumenta la salinidad, coincidiendo con una mayor saturación de oxígeno hacia la zona más externa del estuario. Este hecho se debe a la mayor renovación de las aguas en la desembocadura y a la existencia de procesos de producción de oxígeno por encima de los de consumo. Los resultados obtenidos para el OD y AOU en este estudio, son similares a los obtenidos por Rodríguez (primavera 2016) en esta misma zona, que encontró un intervalo de variación de entre 137,95 y 236,63 $\mu\text{mol/kg}$ para el OD y de entre -5,88 y 110,90 $\mu\text{mol/kg}$ para la AOU.

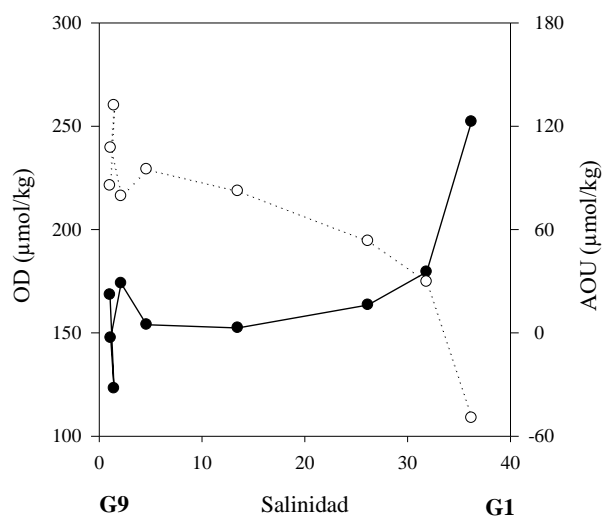


Figura 9: Variación del oxígeno disuelto (●) y del AOU (○) respecto al gradiente de salinidad en el estuario del río Guadalete.

Los valores de pH registrados (figura 10), tienden a aumentar a medida que avanza el río hacia océano abierto y varían entre 7,47 y 7,93, que está dentro del intervalo de variación típico de pH en sistemas estuáricos (7,4-8,2) (Liu et al., 2011). Dichos resultados se encuentran en el mismo intervalo de variación que los obtenidos por Sierra (2013) comprendidos entre 7,77 y 8,03 y por Rodríguez (2016) entre 7,57 y 8,50 en primavera en este mismo sistema.

Por último, destacar el comportamiento análogo existente entre el perfil del pH (figura 10) y el de la AOU (figura 9), debido a la formación de CO_2 durante el proceso de respiración, predominante en casi todas las estaciones medidas, lo que dará lugar a un aumento de la acidez del medio.

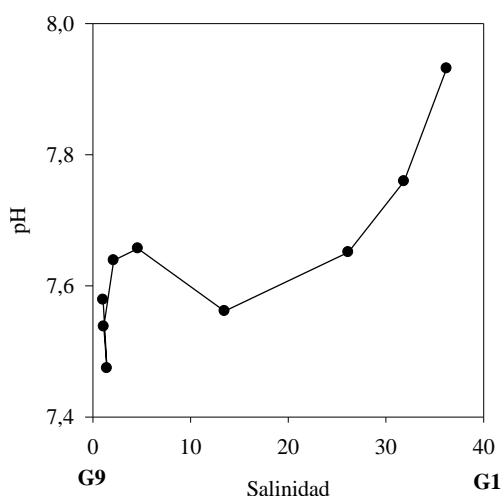


Figura 10: Variación del pH con la salinidad en el estuario del río Guadalete.

En cuanto a la A_T , presenta una clara tendencia a la disminución hacia la desembocadura del río (figura 11) y un comportamiento conservativo con la salinidad. En la estación mas salina es donde se alcanza un valor mínimo de 2708,88 $\mu\text{mol/kg}$ y en la estación 7, el máximo con una concentración de 4158,33 $\mu\text{mol/kg}$. Dicho comportamiento concuerda con estudios realizados en otros estuarios como el del Satilla y el Altamaha en Georgia (Cai y Wang 1998) y estudios en el Mar del Norte (Brasse *et al.*, 1999). Así como en los estuarios del Guadalete (Sierra 2013; Rodríguez 2016) y del Isonzo en Italia (Ingrosso *et al.*, 2016). Los valores más elevados de la A_T en las estaciones más fluviales se deben principalmente a los aportes de materia orgánica y nutrientes procedentes de las áreas de cultivo anexas al estuario, además de la propia lixiviación de la cuenca debido a su naturaleza carbonatada.

A pesar de que la contribución por parte de las bases orgánicas es pequeña (5,3-9,6%), el Guadalete es considerado uno de los ríos más contaminados de Andalucía, sujeto a una alta contaminación urbana, industrial y agrícola (Valiente, 2012), por lo que, en caso de no rectificar su valor, se cometería un error de hasta el 10,65% (figura 11b) en la estación 1, coincidiendo con los valores más altos de alcalinidad orgánica registrados, 260,62 $\mu\text{mol/kg}$. Una vez corregida, la A_{TC} presenta el mismo comportamiento que la A_T y toma valores que varían entre 2448,26 $\mu\text{mol/kg}$ y 4159,10 $\mu\text{mol/kg}$, inferiores a la A_T (figura 11b).

Tabla 2: Intervalos de variación de la contribución de las bases orgánicas a la A_T en diferentes sistemas costeros.

Sistema	A_{org} ($\mu\text{mol/kg}$)	Referencia
Estuario del río Satilla	20 - 115	Cai <i>et al.</i> , 1998
Estuario del río Altamaha	10-40	Cai <i>et al.</i> , 1999
Estuario del río Savannah	20-40	Cai <i>et al.</i> , 2000
Norte del Golfo de California	20 - 119	Hernández-Ayón <i>et al.</i> , 2007
Bahía de San Diego	100 - 190	Hernández-Ayón <i>et al.</i> , 2008
Bahía de San Quintín	20 - 75	Hernández-Ayón <i>et al.</i> , 2009
Río San Pedro	190 - 238	Valiente <i>et al.</i> , 2012
Caño Sancti Petri	164 - 254	Valiente <i>et al.</i> , 2013
Río Guadalete	111 - 215	Valiente <i>et al.</i> , 2014
Río Guadalete	220 - 303	Este estudio

En la tabla 2, pueden observarse los intervalos de variación de la contribución de las bases orgánicas a la A_T en diferentes sistemas costeros en los que, a excepción de los

pertenecientes al Golfo de Cádiz, la contribución es mucho más pequeña que las encontradas en este estudio, comprendida entre 220,25 y 260,63 $\mu\text{mol/kg}$.

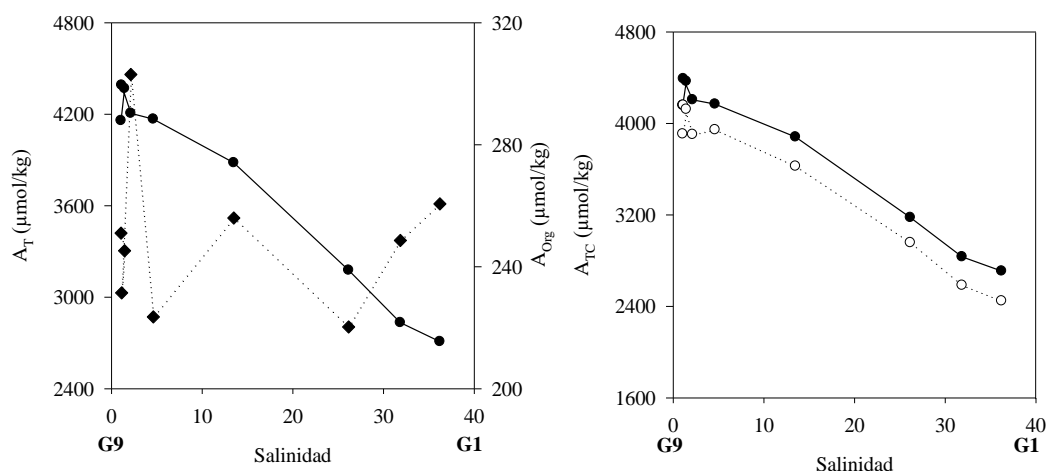


Figura 11: a) Variación de la alcalinidad total ($\bullet A_T$) y de la contribución de las bases orgánicas ($\blacklozenge A_{Org}$) con la salinidad, b) Variación de la alcalinidad total ($\bullet A_T$) y de esta una vez rectificada la contribución orgánica ($\circ A_{TC}$).

Para el estudio del comportamiento de las diferentes sustancias presentes en el estuario del río Guadalete, se ha empleado el método reactante, para ello se ha representado su concentración frente a un índice conservativo de mezcla, en nuestro caso la salinidad. Aquellas sustancias que presenten comportamiento conservativo se ajustarán a una regresión lineal; dicho comportamiento, no significa que la sustancia no tenga ninguna reactividad, sino que experimente procesos que no determinen su incorporación al material en suspensión o al sedimento. (Ortega, 2001).

Las sustancias con comportamiento no conservativo, presentan una curva de variación de la concentración por encima (ganancias) o por debajo (pérdidas) de la línea de dilución teórica, que une los puntos de menor y mayor salinidad. Este comportamiento no conservativo, se debe a una variación de la concentración debido a procesos de dilución, precipitación y adsorción principalmente.

En la figura 12 se puede observar como las distintas especies del carbónico no presentan un comportamiento conservativo a lo largo del estuario, debido a la interconversión de dichas especies influenciadas por cambios en el pH del medio y al carácter no conservativo del CID. La especie más abundante es el HCO_3^- con ligeras ganancias a partir de una salinidad aproximada de 10 hasta la desembocadura del estuario, mostrando un comportamiento similar al del CID. El bicarbonato presenta una concentración mínima de 2214,1 $\mu\text{mol/kg}$ en la estación más salina y una máxima de 4276,1 $\mu\text{mol/kg}$ en el río.

El CO_3^{2-} , por el contrario, presenta un comportamiento no conservativo, con pérdidas significativas a lo largo del gradiente de salinidad, con valores comprendidos entre 18,3 y 172,9 $\mu\text{mol/kg}$. En el caso del CO_2 presenta leves pérdidas río arriba, presentando un comportamiento conservativo a partir de una salinidad aproximada de 10, y valores comprendidos entre 58,6 y 205,3 $\mu\text{mol/kg}$.

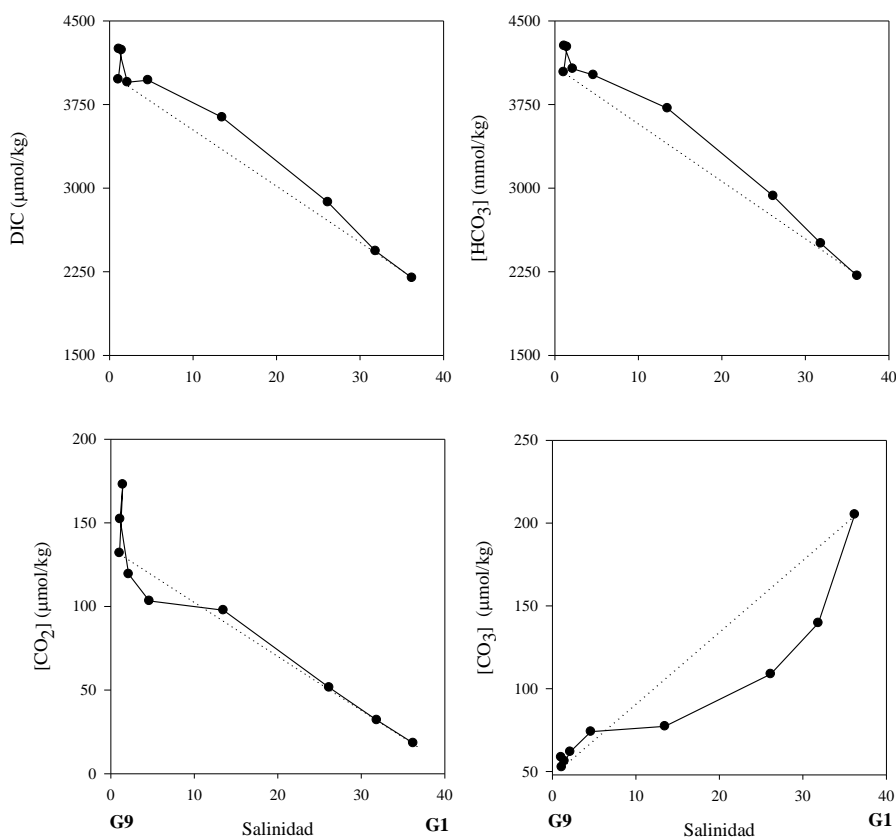


Figura 12: Distribución del CID y las especies del carbónico a lo largo del gradiente de salinidad del río Guadalete.

En la figura 13a se puede apreciar como las concentraciones de Ca^{2+} y de CO_3^{2-} aumentan con la salinidad. La zona interna del río presenta valores mínimos de 4,21 mmol/kg y 52,70 $\mu\text{mol/kg}$ para el Ca^{2+} y el CO_3^{2-} respectivamente, aumentando gradualmente hasta llegar a 10,52 mmol/kg y 205,26 $\mu\text{mol/kg}$ en la estación más marina. La concentración del Ca^{2+} , presenta un comportamiento típico a lo largo del gradiente, debido a su baja reactividad en fase acuosa, como se refleja en los trabajos de Hosawaka *et al.*, (1970) y Carpeter (1972) en el estuario Chikugogawa y el río Potomac respectivamente.

La concentración de CO_3^{2-} , se encuentra fuertemente influenciada por el pH, de hecho, ambos parámetros presentan un perfil simétrico (ver figuras 10 y 13a)

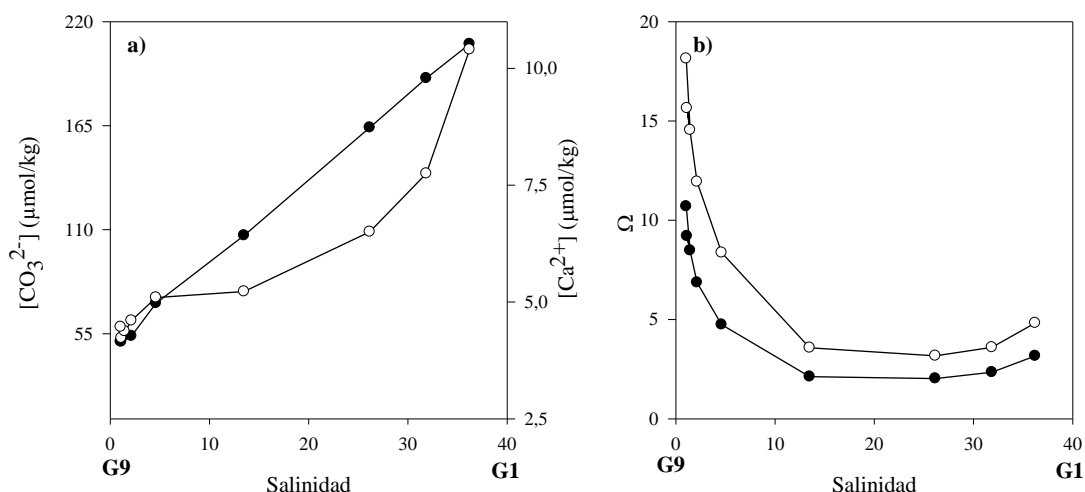


Figura 13: Variación de a) la concentración de Ca^{2+} (●) y CO_3^{2-} (○) con la salinidad y b) variación del grado de saturación de la calcita y el aragonito (● Ω_{ar} y ○ Ω_{ca}) con la salinidad en el río Guadalete.

En cuanto al Ω_{ar} y Ω_{ca} , se han obtenido valores superiores a la unidad en todas las estaciones estudiadas (figura 13b), lo que indica que en todo el estuario las aguas se encuentran sobresaturadas y que, desde el punto de vista termodinámico, el CaCO_3 tendería a precipitar en sus dos formas minerales. Los valores máximos se encuentran en la zona más interna del río, con valores de 10,69 y 18,14 para el aragonito y calcita respectivamente. En la zona más marina, el Ω_{ar} (3,17) y Ω_{ca} (4,82) alcanzan los valores mínimos. A pesar de que Ω_{ar} y Ω_{ca} presentan un comportamiento análogo, el hecho de que el producto de solubilidad del aragonito (K'_{ar}) sea mayor, hace que Ω_{ar} sea menor en todas las estaciones, respecto a la calcita.

Así mismo, se observa que las variaciones del grado de saturación se encuentran principalmente condicionado por la concentración de CO_3^{2-} . De esta forma, el Ω aumenta en la misma medida que lo hace la concentración de CO_3^{2-} a lo largo del estuario. Dichos resultados coinciden con los obtenidos por Sierra (2013) y Rodríguez (2016) en primavera en esta zona con valores máximos en la zona más interna del río y mínimos en las estaciones más marinas, los resultados de sus estudios pueden observarse en la tabla 3.

- **Errores cometidos en la estimación de la concentración de Ca^{2+}**

Además de que existen pocos estudios centrados en el CaCO_3 en sistemas costeros, en la mayoría de los casos estos estudios no determinan experimentalmente la concentración del Ca^{2+} . Debido al comportamiento conservativo del calcio en agua de mar con variaciones muy bajas, de aproximadamente un 1% (Pilson, 1998), la mayoría de los

autores estiman su concentración a partir de la salinidad según la siguiente expresión de Culkin y Cox (1966):

$$[Ca^{2+}] = 293,6 * S$$

En la figura 14 puede observarse la diferencia entre las concentraciones de Ca^{2+} estimadas y medidas para cada una de las estaciones. La ecuación citada anteriormente, se ajusta bien a altas salinidades, cometiendo un error de tan solo el 1,1%. Por el contrario, a medida que la salinidad disminuye el error cometido es mayor llegando a un 72,6% en la estación más interna del río medida. Por dichos motivos, la utilización de la ecuación de Culkin y Cox (1966) para la estimación del Ca^{2+} , puede conllevar a graves errores en sistemas estuáricos, pudiendo utilizarse sin errores significativos para sistemas marinos.

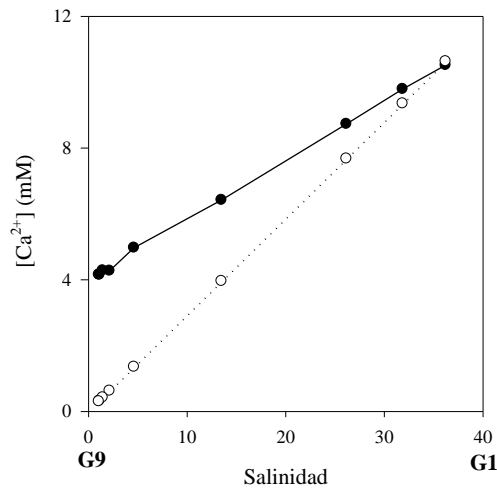


Figura 14: Variación de la concentración de Ca^{2+} medida (●) y estimada (○) en el estuario del río Guadalete.

Una vez estimada la concentración de Ca^{2+} , el cálculo de Ω_{ar} y Ω_{cal} a partir de ésta conllevaría un error relativo igual al obtenido en la estimación citada anteriormente. En la figura 15 puede observarse la diferencia de los valores medidos y estimados de Ω_{ar} y Ω_{cal} . En cuanto al error cometido, tendría un valor mínimo en la estación más marina con un 1,1% que aumentaría hasta alcanzar un 72,6% en la estación menos salina, coincidiendo con el error cometido en la estimación de la concentración del Ca^{2+} .

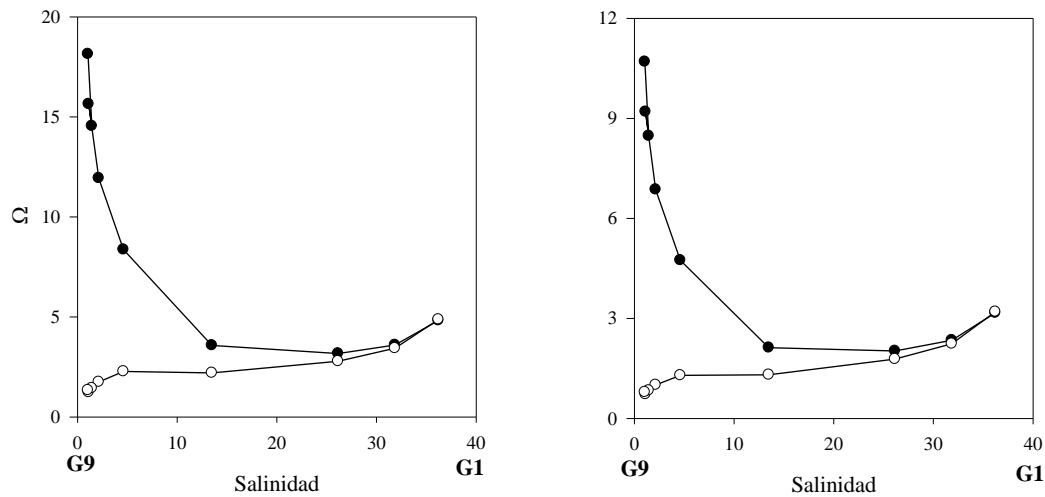


Figura 15: Variación del grado de saturación de a) la calcita y b) el aragonito (Ω_{cal} y Ω_{ar}) estimado (\circ) y medido (\bullet) con respecto al gradiente de salinidad del estuario del río Guadalete

A pesar de la existencia de diversos estudios sobre la estimación del Ω en los océanos, los relativos a sistemas costeros son escasos, pero cada vez existen más debido al interés de su estudio. En la tabla 3 se muestran datos de Ω_{ca} y Ω_{ar} en diferentes zonas costeras, siendo este último el más estudiado.

Tabla 3: Valores del grado de saturación de la calcita y el aragonito (Ω_{cal} y Ω_{ar}) en diferentes sistemas.

SISTEMA	Ω_{ca}	Ω_{ar}	REFERENCIA
Golfo de Maine	-	$0,007 \pm 0,08$	Wanninkhof <i>et al.</i> , 2015
Bahía de Tokio	-	$3,11 \pm 1,13$	Yamamoto-Kawai <i>et al.</i> , 2015
Golfo de México	-	$0,11 \pm 0,07$	Patsavas <i>et al.</i> , 2015
Río Guadalete	$5,56 \pm 1,78$	-	Sierra, 2013
Caño de Sancti Petri	$3,55 \pm 0,21$	-	Sierra, 2013
Río Guadalete	$5,66 \pm 2,60$	$3,40 \pm 1,38$	Rodríguez, 2016
Caño de Sancti Petri	$3,11 \pm 0,41$	$2,03 \pm 0,26$	Rodríguez, 2016
	$5,52 \pm 3,37$	$9,32 \pm 5,88$	
Río Guadalete	(4,82-18,14)	(3,17-18,14)	Este trabajo

4. CONCLUSIONES

1. A lo largo del estuario del Guadalete y en condiciones de primavera predominan los procesos de oxidación de la materia orgánica, tal como indica la presencia de valores positivos de la AOU en la mayor parte de las estaciones, con un valor medio en el sistema de 68,39 $\mu\text{mol/kg}$.
2. La concentración de la A_T y el CID aumenta hacia las estaciones más fluviales, donde alcanza valores de 4390,5 y 4248,6 $\mu\text{mol/kg}$. Este comportamiento se debe a los aportes de materia orgánica y nutrientes procedentes de la depuradora de Jerez de la Frontera y de las áreas de cultivo anexas al estuario, además de la propia lixiviación de la cuenca de naturaleza carbonatada. Estos aportes de materia orgánica en la zona interna del estuario se ponen de manifiesto al coincidir con los valores más altos de la contribución de las bases orgánicas a la A_T encontrados en el estuario ($A_{\text{Org}} = 260,6 \mu\text{mol/kg}$).
3. La utilización de la ecuación de Culkin y Cox (1966) para la estimación del Ca^{2+} conlleva a errores significativos en sistemas estuáricos, llegando a 72,6% en aguas con poca salinidad. Por el contrario, puede utilizarse sin cometer errores significativos para sistemas marinos.
4. El Ω_{ca} y el Ω_{ar} estimados en el río Guadalete son mayores a 1 en todas las estaciones y varían entre 4,82-18,14 y 3,17-18,14 respectivamente, que indica que este sistema está sobresaturado de CaCO_3 , por lo que tiende a la precipitación. Los elevados valores del grado de saturación se deben a los aportes de Ca^{2+} y CO_3^- que recibe el estuario procedentes de fuentes cercanas, así como de los procesos de disolución que se puedan estar dando en la columna de agua y en el sedimento.
5. A pesar de que lo ideal sería la realización de muestreos periódicos a lo largo de las diferentes estaciones y con condiciones de pleamar y bajamar, debido a las limitaciones derivadas de la falta de tiempo y la necesidad de embarcaciones, los resultados y conclusiones derivadas de éste se resumen a un único muestreo en primavera de 2017.

5. BIBLIOGRAFÍA

- Anthony, K. R. N., Kline, D. I., Díaz-Pulido, G., Dove, S. y Hoegh-Guldberg, O. 2008. Ocean acidification causes bleaching and productivity loss in coral reef builders. *Proceeding of the National Academy of Sciences*, 105: 17442-17446.
- Azam, F., Fenchel, T., Field, J., Gray, J., Meyer-Reil, L. y Thingstad, F., 1983. The ecological role of water-column microbes in the sea. *Marine Ecology Progress Series*, 10: 257-263.
- Azam, F., 1998. Microbial control of oceanic carbon flux: the plot thickens. *Science*, 280(5364): 694-696.
- Barry, J., Buck, K., Lovera, C., Kuhn, L. y Whaling, P., 2005. Utility of deep sea CO₂ release experiments in understanding the biology of a high-CO₂ ocean: Effects of hypercapnia on deep sea meiofauna, 2005. *Journal of Geophysical Research*, 10: 26-29.
- Berger, W. H., Smetacek, V. S. y Wefer, G., 1989. Ocean productivity and paleoproductivity: An overview, In Bergen, W. H., Smetacek, V. S., Wefer, G. (eds). *Productivity of the Ocean: Present and past*. Dahlem Workshop report 44: 1-34.
- Bishop, J.K.B., 1989. Regional extremes in particulate matter composition and flux: effects on the chemistry of the ocean interior. In: Bergen, W.H., Smetacek, V.S., Wefer, G. (eds). *Productivity of the Ocean: Present and Past*. J. Wiley & Sons, Chichester: 117-137.
- Brasse, S., Reimer, A., Seifert, R. y Michaelis, W., 1999. The influence of intertidal mudflats on the dissolved inorganic carbon and total alkalinity distribution in the German Bight, southeastern North Sea. *Journal Sea Research*, 42: 93-103.
- Buddemeier, R. W., Smith, S. V., Wulff, F., Swaney, D. P., Camacho-Ibar, V. F., David, L. T., y Sandhei, P., 2005. C, N, P fluxes in the coastal zone. *Coastal fluxes in the Anthropocene*, 95-143.
- Burgos, M., Sierra, A., Ortega, T. y Forja J. M., 2015. Anthropogenic effects on greenhouse gas (CH₄ and N₂O) emissions in the Guadalete River Estuary (SW Spain). *Science of the Total Environment*, 503-504: 179-189.
- Cai, W. J. y Wang, C., 1998. The chemistry, fluxes and sources of carbon dioxide in the estuarine waters of Satilla and Altamaha Rivers, Georgia. *Limnol. Oceanogr.* 43: 657-668.
- Cai, W. J. y Wang, Y. C., 1998. Acid-base properties of dissolved organic matter in the estuarine waters of Georgia, USA, *Geochim. Cosmochim.* 62: 473-483.
- Cai, W. J., Hu, X., Huang, W. J., Murrell, M. C., Lehrter, J. C., Lohrenz, S. E., Chou, W. C., Zhai, W., Hollibaugh, J. T., Wang, Y., Zhao, P., Guo, X., Gundersen, K., Dai, M. y Gong, G. C., 2011. Acidification of subsurface coastal waters enhanced by eutrophication. *Nature geoscience*, 10: 1038-1297.
- Carpenter, J. H, Bradford, W. L, y Grant, V., 1975. Processes affecting the composition of estuarine waters. *Estuarine research*, 188-214.
- Chierici, M. y Fransson, A., 2009. Calcium carbonate saturation in the Surface water of the Arctic Ocean: undersaturation in freshwater influenced shelves. *Biogeosciences*. 6(11): 2421-2432.
- Culkin, F. y Cox R. A., 1966. Sodium, potassium, magnesium, calcium and strontium in sea water. *Deep Sea Research and Oceanographic Abstracts*, 13(5): 789-804.
- Dickson, A. G., 1981. An exact definition of total alkalinity and a procedure for the estimation of alkalinity and total inorganic carbon from titration data. *Deep Sea Research Part A. Oceanographic Research Papers*, 28(6): 609-623.

- Dickson, A. G. y Millero, F. J., 1987. A comparison of the equilibrium constants for dissociation of carbonic in sea water media. *Deep Sea Research*, 34: 1744-1743.
- Dickson, A. G., 1990. Thermodynamics of the dissociation of boric acid in synthetic seawater from 273.15 to 318.15 K. *Deep Sea Research Part A. Oceanographic Research Papers*, 37(5): 755-766.
- Ekman, V. W., 1905. On the influence of the earth's rotation on ocean-currents. *Ark. Mat. Astron.*, 2: 1-52.
- Elliott, M. y McLusky, D. S., 2002. The Need for Definitions in Understanding Estuaries. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 55(6), 815-827.
- Falkowski, P. G., Barber, R. T. y Smetacek, V., 1998. Biogeochemical controls and feedbacks on ocean primary production. *Science*, 281(5374): 200-206.
- Falkowski, P., y Scholes, R. J., 2000. The global carbon cycles: a test of our knowledge of earth as a system. *Science*, 290(5490): 291-296.
- Gattuso, J. P., Frankignoulle, M. y Wollast, R., 1998. Carbon and carbonate metabolism in coastal aquatic ecosystems. *Annu. Rev. Ecol. Syst.*, 29: 405-434.
- Gattuso, J. P., y Hansson, L., 2011. Ocean acidification: background and history. Ocean acidification. *Oxford University Press, New York*, 1-20.
- Grobe, H., 2006. Air-sea exchange of carbón dioxide. Alfred Wegener Institute.
- Hernández-Ayon, J. M., Zirino, A., Dickson, A. G., Camiro-Vargas, T. y Valenzuela-Espinoza, E., 2007. Estimating the contribution of organic bases from microalgae to the titration alkalinity in coastal seawaters. *Limnol, Oceanogr. Methods*, 5: 225-232.
- Herndl, G. J. y Reinthaler, T., 2013. Microbial control of the dark end of the biological pump. *Nature Geoscience*, 6: 718-724.
- Hosokawa, I., Ohshima, F. y Kondo, N., 1970. On the concentrations of the dissolved chemical elements in the estuary wáter of the Chikugogawa River. *Journal of Oceanography*, 26(1), 1-5.
- Ingrosso, G., Giani, M., Cibic, T., Karuza, A., Kralj, M. y Del Negro, P., 2016. Carbonate chemistry dynamics and biological processes along a river-sea gradient (Gulf of Trieste, northern Adriatic Sea). *Journal of Marine Systems*, 155: 35-49.
- Jickells, T. D., 1998. Nutrient biogeochemistry of the coastal zone. *Science*, 281: 217-222.
- Kelly, G. L., Plata, R. L., Guerrero, G. S., 2010. Predicción de bacterias mediante redes bayesianas en la bahía de Banderas, México.
- Kim, H. C. y Lee, K., 2009. Significant Contribution of dissolved organic matter to seawater alkalinity. *Geophysical Research Letters*, 36(20).
- Lebel, J. y Poisson, A., 1976. Potentiometric determination of calcium and magnesium in seawater. *Marine Chemistry*, 4(4): 321-332.
- Lee, K., Kim, T. W., Byrne, R. H., Millero, J. F., Feely, R. A. y Liu, Y. M., 2010. The universal ratio of boron to chlorinity for the North Pacific and North Atlantic oceans. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74: 1801-1811.
- Liu, X., Patsavas, M. C. y Byrne, R. H., 2011. Purification and characterization of meta-cresol purple for spectrophotometric seawater pH measurements. *Environ. Sci. Technol.*, 45: 4862-4868.
- Lueker, T. J., Dickson, A. G. y Keeling, C. D., 2000. Ocean P_{CO_2} calculated from dissolved inorganic carbon, alkalinity, and equations for K_1 and K_2 : validation based on laboratory measurements of CO_2 in gas and seawater at equilibrium. *Marine Chemistry*, 70: 105-119.

- Millero, F., Zhang, J., Lee, K. y Campbell, D., 1993. Titration alkalinity of seawater. *Marine Chemistry*, 44(2-4): 153-165.
- Ministerio de Medio Ambiente, confederación hidrográfica del Guadalquivir, 1994. Redacción de la propuesta del plan hidrológico del Guadalete-Barbate. *Calidad de las aguas y ordenación de vertido*, anexo VIII.
- Montalvo, J. F., García, I., Esponda, S. C., López, D., Albuquerque, O. C., Martínez, M., García, R., Blanco, M. y García, N., 2006. Preliminary studies on compounds of the CO₂ cycle in zone coastal areas of the Cuban shelf. *Serie Oceanológica*, 6: 2072-800.
- Mucci, A., 1983. The solubility of calcite and aragonite in seawater at various salinities, temperaturas, and one atmosphere total pressure. *Am. J. Sci.* 283: 780-799.
- Nixon, S. W., 1995. Coastal marine eutrophication: a definition, social causes, and future concerns. *Ophelia*, 41: 199-219.
- Ortega, T., 2001. Flujos de carbono inorgánico en sistemas costeros de la península Ibérica. Tesis Doctoral. Universidad de Cádiz.
- Patsavas, M. C., Byrne, R. H., Wanninkhof, R., Feely, R. A. y Cai, W., 2015. Internal consistency of marine carbonate system measurements and assessments of aragonite saturation state: Insights from two U.S. coastal cruises. *Marine Chemistry*, 176: 9-20.
- Pierrot, D., Lewis, E. y Wallace, D. W. R., 2006. MS Excel Program Developed for CO₂ System Calculations. *Carbon Dioxide Information Analysis Center, managed by Lockheed Martin Energy Research Corporation for the US Department of Energy*, 38.
- Pilson, M. E. Q., 1998. Major constituents of seawater. *Introduction to the Chemistry of the Sea*, 4: 58-65.
- Plummer, L. N. y Busenberg, E., 1982. The solubilities of calcite, aragonite and vaterite in CO₂-H₂O solutions between 0 and 90°C, and an evaluation of the aqueous model for the system CaCO₃-CO₂-H₂O. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 46(6): 1011-1040 .
- Pomeroy, L. R., Balanton, J. O., Poffenhofer, G. A. y Von Damm, K. L., 1993. Ocean processes: U.S. southeast continental shelf. A summary of research conducted in the South Atlantic Bight under the auspices of the U.S. Department of Energy, 1977-1991. *U.S. DOE*.
- Raven, J., Caldeira, K., Elderfield, H., Hoegh-Guldberg, O., Liss, P., Riebesell, U., Shepherd, J., Turley, C., Watson, A., Heap, H., Banes, R. y Racehl, Q., 2005. Ocean acidification due to increasing atmospheric carbon dioxide. Policy document 12/05, The Royal Society, London.
- Reimer, J. y Rodríguez-Troncoso, A. P., 2014. Introducción a la química marina: importancia de los principales nutrientes inorgánicos en el océano. *Tema sobre investigaciones costeras*, 1: 7-9.
- Rodríguez, S., 2016. Grado de saturación del carbonato cálcico en sistemas costeros, Universidad de Cádiz.
- Ruttenberg, K. C., 2003. The Global Phosphorus Cycle. *Treatise on Geochemistry*, vol. 8, Elsevier, 585-643.
- Sabine, C.L., Feely, R.A., Gruber, N., Key, R.M., Lee, K., Bullister, J.L., Wanninkhof, R., Wong, C.L., Wallace, D.W.R., Tilbrook, B., Millero, F.J., Peng, T.-H., Kozyr, A., Ono, T. y Rios, A.F., 2004. The oceanic sink for anthropogenic CO₂. *Science* 305(5682): 367-371.
- Sarmiento, J. L. y Gruber, N., 2002. Sinks for anthropogenic carbón. *Physics Today*, 55(8): 30-36.

- Sierra, A., 2013. Flujos de CO₂ agua-atmósfera en sistemas costeros. Trabajo de Fin de Grado, Universidad de Cádiz.
- Strickland, J. y Parsons, T., 1972. Fisheries research board of Canada. *A practical handbook of seawater analysis*.
- Takahashi, T., 2009. Climatological mean and decadal change in Surface ocean CO₂, and net sea-air CO₂ flux over the global oceans. *Deep-sea Res*, part II, 56: 554-577.
- Valiente, S., 2012. Influencia de las bases orgánicas sobre la cuantificación de la alcalinidad total en el agua de mar de sistemas de elevada productividad primaria. Trabajo de Fin de Grado, Universidad de Cádiz.
- Wanninkhof, R., 1992. Relationship between wind speed and gas Exchange over the ocean. *Journal of Geophysical Research*, 97: 7373-7382.
- Wanninkhof, R. y Feely, R. A., 1998. CO₂ dynamics in the Atlantic South Pacific and South Indian Ocean. *Marine Chemistry*, 60: 15-31.
- Wanninkhof, R., Barbero, L., Byrne, R., Cai, W., Huang, W., Zhang, J., Baringer, M. y Langdon, C., 2015. Ocean acidification along the Gulf Coast and East Coast of the USA. *Continental Shelf Research*, 98: 54-71.
- Weiss, R. F., 1974. Carbon dioxide in wáter and seawater: the solubility of a non-ideal gas. *Mar. Chem*, 2(3): 203-215.
- Wenzhöfer, F., Adler, M., Kohls, O., Hensen, C., Strotmann, B., Boehme, S. y Schulz, H. D., 2001. Calcite dissolution driven by benthic mineralization in the deep-sea: In situ measurements of Ca²⁺, pH, Pco₂ and O₂. *Pergamon*, 16: 2677-2690.
- Wollast, R., 1998. Evaluation and comparison of the global carbón cycle in the coastal zone and in the open ocean. *The sea*. 10: 213-252.
- Xue, L., Yu, W., Wang, H., Jiang, L. Q., Feng, L., Gao, L., Li, K., Li, Z., Wei, Q. y Ning, C., 2014. Temporal changes in surface partial pressure of carbon dioxide and carbonate saturation state in the eastern equatorial Indian Ocean during the 1962-2012 period. *Biogeosciences*, 11(22), 6293.
- Yamamoto-Kawai, M., Kawamura, N., Ono, T., Kosugi, N., Kubo, A., Ishii, M., Kanda, J., 2015. Calcium carbonate saturation and ocean acidification in Tokyo Bay, Japan. *Oceanography*, 71(4): 427-439.
- Zeebe y Wolf-Gladrow, 2011. CO₂ in Seawater: Equilibrium, Kinetics, Isotopes. *Gulf Professional Publishing*.